

基于互相关检测的变压器油硫化物拉曼光谱检测 信号增强方法

王子懿, 宋睿敏, 陈伟根, 王建新, 魏妤来, 王品一
(输变电装备技术全国重点实验室(重庆大学电气工程学院), 重庆 400044)

摘要: 为进一步提升变压器油中腐蚀性硫化物的检测灵敏度, 该文首次将互相关检测应用于拉曼光谱的定量分析中, 并提出多输入信号修正的相关检测方法, 通过理论推导证明了该方法可增强拉曼光谱信号。以变压器油中的典型硫腐蚀特征分子二苄基二硫醚为例, 采用传统定量分析方法时质量浓度检测下限为 338.51 mg/kg, 应用相关检测后检测下限达到 178.29 mg/kg, 检测下限提升了 1.90 倍。而进一步应用多信号输入修正的相关检测方法后, 针对弱信号的检测能力随着通道数的增加而增强。当输入信号通道数达到 25 时, 19.5 mg/kg 二苄基二硫醚样品的检出率即可达到 100%。最后通过实验室配制固定浓度样品进行验证试验, 证实了相关检测方法的多信号输入修正方法的可靠性和有效性。此方法同时可应用于其他特征物分子的检测中, 以及其他基于图谱的检测方法中, 如红外光谱检测、质谱检测等。

关键词: 变压器油; 腐蚀性硫化物; 拉曼光谱; 弱信号检测; 互相关检测

Raman Spectroscopy Signal Enhancement Methods of Corrosive Sulfides Detection in Transformer Oil Based on Cross-correlation Theory

WANG Ziyi, SONG Ruimin, CHEN Weigen, WANG Jianxin, WEI Yulai, WANG Pinyi

(State Key Laboratory of Power Transmission Equipment Technology (School of Electrical Engineering, Chongqing University),
Chongqing 400044, China)

Abstract: In order to further improve the detection sensitivity of corrosive sulfides in transformer oil, the correlation detection theory is introduced to the Raman spectroscopy quantitative analysis for the first time, a multi-channel signal modified correlation detection method is proposed, and all methods are mathematically proved. Taking dibenzyl disulfide, a typical corrosive sulfides molecule in transformer oil, as an example, we use the traditional quantitative analysis method and find that the limit of detection is 338.51 mg/kg. After the correlation detection is introduced, the limit of detection reaches 178.29 mg/kg, an increase of 1.90 times is achieved. After applying the multi-channel signal modified correlation detection method, the detection sensitivity for weak signals is further enhanced as the channels number increases. When the channels number reaches 25, the detection rate of 19.5 mg/kg dibenzyl disulfide samples can reach 100%. Finally, the reliability and effectiveness is demonstrated by fixed concentration samples test. These methods can also be generalized to chromatography, mass spectrometry and other spectra based detection methods.

Key words: transformer oil; corrosive sulfides; Raman spectroscopy; weak signal detection; cross-correlation theory

0 引言

变压器油由于优良的绝缘和导热性能被广泛应用于电力设备中^[1-2]。然而, 近年来多次报道的变压器油中腐蚀性硫化物造成电力设备中铜导体硫腐蚀问题, 严重危害了电力系统的安全稳定运行^[3-7]。腐蚀性硫化物会与设备中的铜导体反应形成硫化亚

铜附着在绝缘纸表面, 导致绝缘劣化, 进而引发设备绝缘故障^[7-10]。因此, 需要掌握变压器油中腐蚀性硫化物含量来准确判断运行电力设备的绝缘性能。在变压器油中的腐蚀性硫化物中, 二苄基二硫醚(DBDS)被广泛认为是最主要的腐蚀性硫化物, 可以有效反应变压器油的硫腐蚀特征^[11-14]。然而现有的基于气相色谱-质谱联用(GC-MS)的方法难以实现电力现场快速检测的需要^[15-16]。因此, 本文引入拉曼光谱用于变压器油中腐蚀性硫化物的检测, 并

基金资助项目: 国家自然科学基金 (52307159)。

Project supported by National Natural Science Foundation of China (52307159).

提出了一种基于互相关检测的, 具有普适性的图谱信号增强方法。

基于拉曼光谱的检测技术由于检测速度快、不损伤样品、可以实现多组分特征物同时检测等优良特性, 被广泛应用于医药^[17]、化工^[18]、能源^[19-20]等各个领域的特征物检测。其相较于传统的色质联用、电化学传感器等方法, 更适用于电力现场检测快速、便携、稳定的要求。但由于拉曼散射强度低, 光谱信号弱, 如何增强拉曼光谱的信号强度一直是学界关注的热点。学者们创造性的采用表面增强^[21]、腔增强^[22]、光纤增强^[23]等方式从硬件层面上来提升拉曼光谱的信号强度, 或通过萃取^[24]、半透膜^[25]等前处理技术浓缩待测样品, 在检测的灵敏度上取得了的突出进展。但现有研究在关注信号增强技术时, 却忽略了从信号的本身出发, 在背景噪声中识别微弱拉曼信号的方法。

相关函数可用于描述不同信号间的相似性。确定性信号(如拉曼光谱特征峰)之间都具有较强的相关性, 而干扰噪声的相关性一般较弱。利用这一特性可通过相关函数将确定性信号与干扰噪声区别开来, 这种方法被称为相关检测。相关检测在信号分析与测量领域有重要地位, 并被应用于微弱信号的检测以提升检测的灵敏度^[26-28]。本文首次将相关检测理论应用于拉曼光谱检测, 在信号分析的层面上提升了拉曼光谱弱信号分析的灵敏度, 并以变压器油中腐蚀性硫化物 DBDS 为例进行验证。

另一方面, 传统的相关检测理论立足于分析单次测量信号, 而在工程应用中, 往往可通过多组传感器或多次测量获得多组输入信号, 对待测量实现更全面的表征。本文还提出多输入信号修正的相关检测方法, 可用于特征物的定性检测, 检测下限较传统方式显著提升。但由于多输入信号耦合放大了信号标准差, 多输入信号修正的相关检测方法难以满足定量分析的需求, 仅适用于定性分析。

本文结构如下: 第1章为理论分析, 介绍了相关检测的基础理论, 并提出多输入信号修正的检测方法, 从数学推导层面证明了其增大数学期望和方差的特性; 第2章为试验平台描述, 描述了平台结构及试验方法; 第3章为传统定量检测方法; 第4章为相关检测方法; 第5章为多信号输入修正检测方法; 第6章为实验室样品的验证试验。研究思路为依次通过传统方法、相关检测方法、多信号输入修正方法对含 DBDS 的变压器油样品进行检测, 检

测结果表明检测灵敏度逐步提升。最后通过配制样品对相关检测方法进行验证。

1 理论分析

1.1 相关检测理论

相关理论包括自相关与互相关, 其中自相关是互相关的特殊情况, 本文考虑的情况均为互相关, 以下全部简称为相关。对于两个连续函数 $f(x)$ 和 $g(x)$, 其相关函数 $R(\tau)$ 定义为:

$$R(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \cdot g(x + \tau) dx \quad (1)$$

式中: τ 为位移量, 在时间序列信号中表现为时延, 在光谱信号中表现为频差。相关函数是关于位移量 τ 的函数。工程实际中测量到的信号均为离散数据, 对于离散信号, 相关函数计算式(1)可以表示为:

$$R(\tau) = \sum_{-\infty}^{+\infty} f(x) \cdot g(x + \tau) \quad (2)$$

相关函数式(2)的本质是两组信号做内积运算。设信号 $f(x)$ 由 m 个数据点组成, 信号 $g(x)$ 由 n 个数据点组成。则两组信号的相关函数可理解为 m 维向量和 n 维向量的内积运算。其物理意义为一个向量在另一个向量上的投影, 内积结果(相关函数)越大, 两个向量夹角越小, 方向越一致, 相似度越高。将一路信号设定为高信噪比的参考信号, 另一路信号代入测量得到的弱信号。即可实现微弱信号的相关检测。

1.2 多信号输入修正

传统的相关检测理论中, 相关函数被定义为两组信号的内积。为进一步放大待测信号中的确定性信号(特征峰强度), 削弱干扰噪声, 可采用将多路待测信号先做内积, 再与参考信号进行内积的方式。多通道输入信号在工程应用中可采用多组传感器, 或是多次测量得到。修正后的计算式为:

$$R(\tau) = \sum_{-\infty}^{+\infty} \left(\left(\prod_{i=1,2,\dots,n} f_i(x) \right) \cdot g(x + \tau) \right) \quad (3)$$

式中: $g(x)$ 为参考信号; $f_i(x)$ 为测量信号; n 为输入信号数。拉曼光谱信号的测量满足正态分布, 多输入信号修正中信号内积的形式在放大确定性信号的同时, 也放大了测量的标准差。因此多输入信号修正虽然极大提升了检测下限, 但仅能应用于定性检测特征物。为从数学上证明这一现象, 做如下推导:

设拉曼光谱信号为随机变量 X , 其服从正态分布 $N(\mu, \sigma^2)$ 。这里, μ 为期望值(均值), σ^2 为方差, 期望值对应拉曼光谱信号中的确定性信号, 即特征

物的特征峰, 而方差对应光谱测量中的随机噪声。对于 2 个拉曼光谱信号的内积, 有随机变量 $Z=X^2$, 那么 Z 的期望值 $E(Z)$ 即为:

$$E(Z) = E(X^2) = V(X) + E(X)^2 = \sigma^2 + \mu^2 \quad (4)$$

从式(4)可以得出, 拉曼光谱信号内积的期望值必然大于单一拉曼光谱信号的期望, 这是多信号输入修正方法可以放大拉曼信号的理论基础。接着, 计算 Z 的方差 $V(Z)$ 。由方差的定义有:

$$V(Z) = E(Z^2) - E(Z)^2 = E(X^4) - (\sigma^2 + \mu^2)^2 \quad (5)$$

1 个随机变量的 4 阶矩(4 次方的期望值)可以通过正态分布的性质来计算。对于随机变量 X , 其 4 阶矩 $E(X^4)$ 由下式给出:

$$E(X^4) = 3\sigma^4 + 6\sigma^2\mu^2 + \mu^4 \quad (6)$$

将 $E(X^4)$ 的表达式代入式(5)并化简得到:

$$V(Z) = 2\sigma^4 + 4\sigma^2\mu^2 \quad (7)$$

可以发现, 随机变量 $Z=X^2$ 的方差 $V(Z)$ 由方差的平方和方差与均值平方的乘积项组成, 可以确信 $V(Z)$ 大于随机变量 X 的方差 σ^2 。除非 $\sigma=0$, 但这是不可能的, 因为此时随机变量将不再是一个概率变量, 而是一个常数。因此, 拉曼光谱信号的内积会放大测量的标准差(方差)。这一结果在直观层面上是合理的, 因为数值自乘会加剧其相对于均值的偏离程度, 从而导致分布范围的扩展。上述结论也可进一步推广到 n 次信号的内积中。

1.3 算法设计

多输入信号修正相关检测算法步骤如下所述。

- 1) 导入多通道测量光谱信号和参考光谱信号。
- 2) 分别对多通道测量光谱信号和参考光谱信号进行预处理(特征峰数据提取+基线扣除+内标)。
- 3) 计算多通道测量光谱信号的内积。
- 4) 将内积结果与参考信号做相关函数运算。

当输入的测量光谱信号通道数为 1 时, 测量光谱信号的内积为其信号本身, 即为将测试信号与参考信号直接求取相关函数, 该算法退化为普通的相关检测方法。其中光谱的预处理包括特征峰数据提取、基线扣除和内标 3 步。首先需要从拉曼光谱中将特征物的特征峰数据进行提取(特征峰选取原则见 2.3 节), 由于特征物的浓度只影响特征峰强度而不影响整体拉曼光谱分布, 若不提取特征峰数据而直接对 2 组拉曼光谱进行相关函数计算, 则相关函数变化极小。同时为了避免拉曼光谱荧光基线造成拉曼强度偏高, 影响后续相关检测计算。采用直线连接拉曼峰首尾两点, 作为基线进行扣除。以内标

峰的最大峰强为标准, 对特征峰进行归一化计算, (内标峰也同样进行去基线处理), 获得内标下的拉曼光谱数据。

上述的步骤 3) 和步骤 4) 为式(3)的计算, 若测试信号通道数为 1 则为式(2)的计算。相关计算基于 Matlab 实现, 源代码可从如下网站获取: <https://github.com/Zee-Wong/MCMCM/tree/main>。

2 试验平台

2.1 拉曼光谱检测平台

本文中的拉曼光谱基于共聚焦拉曼检测平台, 其结构如图 1 所示。其中光源为 532 nm 波长的固体半导体激光器(Cobolt, 04-01 SambaTM)。通过共聚焦显微镜(Leica, DM2700)将光线聚焦照射在石英比色皿中的样品上, 最后通过拉曼光谱仪(Andor, SR-500i)实现拉曼散射光的采集与分析。

光谱仪的其他参数设置如下: 光栅采用 1 200 lines/mm、狭缝宽度为 100 μm , 积分时间 1 s, 积分次数 20 次。拉曼光谱原理、检测原理以及各项检测参数的优化请参见本团队之前发表的相关文章^[29]。

2.2 样品制备

为了验证本文提出的相关检测方法的可行性与普适性, 并基于该方法实现变压器油中腐蚀性硫化物拉曼检测信号的增强, 以典型硫腐蚀特征物 DBDS 为例, 应用传统定量分析方法与相关检测方法, 进行对比分析。

将二苄基二硫醚(DBDS, 浓度 98%, Aladdin)溶解于变压器油(壳牌 Diala S4 ZX-1)中, 配制成浓度为 5 000 mg/kg 的溶液, 即每 kg 变压器油中含 5 000 mg 的 DBDS。再通过加入等体积的溶剂依次对半稀释为 2 500 mg/kg、1 250 mg/kg、750 mg/kg 等梯度样品, 将配置好的液体装入石英比色皿中用于后续的拉曼光谱检测。

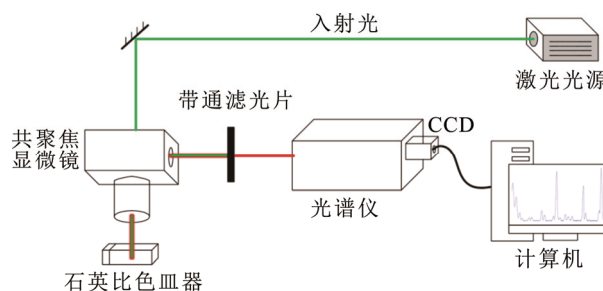


图 1 拉曼光谱检测平台结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of Raman detection platform

2.3 特征峰选取

不同物质有不同的特征峰, 为实现拉曼光谱的定量分析, 首先需要针对特征物选取合适的特征峰。如图 2 所示, 对比纯变压器油与含有饱和 DBDS 变压器油的拉曼光谱, 发现 DBDS 在 1 002、1 228、1 602 cm^{-1} 等位置上存在着特征峰。通过密度泛函理论(DFT)结合势能面分解方法(PED)计算得到特征峰的振动归属如表 1 所示。选取其中强度最强的 1 002 cm^{-1} 特征峰作为后续定量计算的基础。同时为避免荧光基线与测量光路的影响, 本文拉曼光谱的分析均采用内标法, 变压器油位于 1 439 cm^{-1} 的拉曼峰被选定为内标峰用于后续的计算。

3 传统定量分析方法

为实现变压器油中 DBDS 的定量分析, 对第 2 章中配制的 DBDS 梯度样品进行拉曼光谱测量, 得到梯度样品的光谱图如图 3 所示。可以发现随着特征物浓度的下降, 特征峰的强度也随之下降。这是由于发生拉曼散射的分子减少造成的。这一现象也是通过拉曼光谱实现特征峰定量分析的依据。

通过计算特征峰面积与内标峰面积的比值, 得到不同浓度下特征峰面积与 DBDS 浓度之间的线性拟合关系如图 4 所示。DBDS 的线性拟合优度达到 0.999 17, 表现出拉曼光谱特征物检测良好的线性度。进一步基于 3σ 原则确定 DBDS 的检测下限(limit of detection, LOD), 认为检测下限为空白样品产生的背景信号平均值加上 3 倍的标准差。为此, 测量某空白变压器油样品 100 次, 选取相同位置的峰面积进行计算, 得到特征峰面积的统计直方图如图 5 所示, 其分布符合典型的正态分布。计算得到其平均值与 3 倍标准差之和, 代入图 4 中的拟合直线方程, 得 LOD 为 338.51 mg/kg 。值得注意的是: 图 3 中 312.5 mg/kg 样品的特征峰强度小于 LOD, 这意味着该样品的特征峰强度小于空白样品产生的背景信号平均值加上 3 倍的标准差。

4 相关检测方法

由第 3 章可得到传统定量分析方法中 DBDS 的检测下限为 338.51 mg/kg , 也就意味着低于这个浓度的特征分子拉曼信号会湮没于噪声之中。为此, 针对从 312.5 mg/kg 开始的低浓度梯度样品, 应用相关检测方法。

选定饱和 DBDS 溶液的 1 022 cm^{-1} 特征峰作为

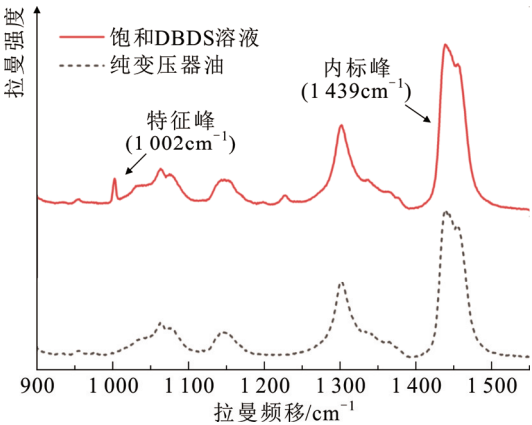


图 2 纯变压器油与饱和 DBDS 溶液的拉曼光谱

Fig.2 Raman spectrum of pure oil and oil with saturated DBDS

表 1 DBDS 拉曼特征峰的振动归属

Table 1 Vibration assignment of DBDS Raman characteristic peaks

实验频移/ cm^{-1}	振动归属
1 002	对位苯环弯曲振动
1 228	—S—S—二硫键扭转振动
1 602	对位苯环碳碳键伸缩振动

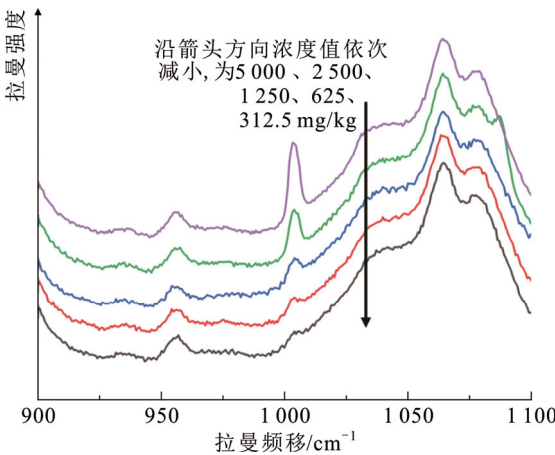


图 3 含不同浓度 DBDS 变压器油样品的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectra of transformer oil with different DBDS concentrations

参考峰。将低浓度梯度样品的特征峰作为测试峰, 求得各样品的相关函数如图 6 所示。图 6 中横坐标是位移量, 具体表现为光谱数据点之间的偏移。选定的 1 022 cm^{-1} 特征峰(995~1 010 cm^{-1})包含了 39 个光谱数据点, 因此位移量分别为 ± 38 。纵坐标是特定位移下式(1)计算出的相关函数值。

从图 6 可以发现, 当测试样品浓度较高时, 相

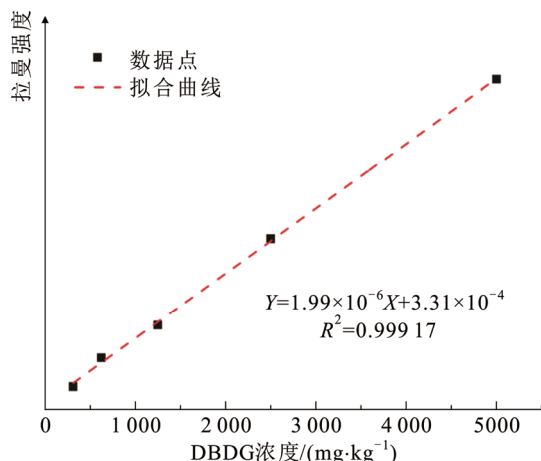


图4 梯度样品特征峰面积与浓度的线性拟合关系

Fig.4 Linear fitting model between different DBDS concentrations and characteristic peaks area

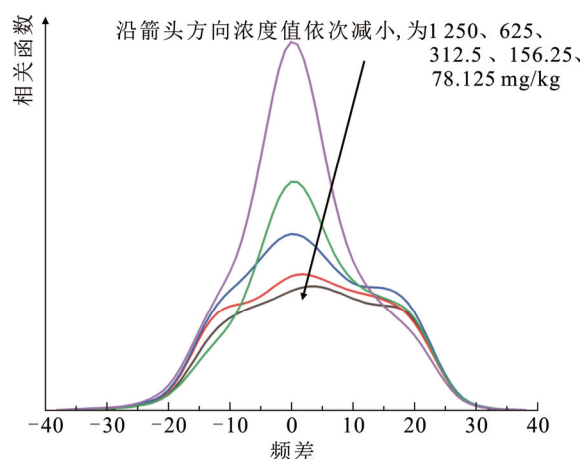


图6 含不同浓度 DBDS 变压器油样品的相关函数

Fig.6 Correlation function of transformer oil with different DBDS concentrations

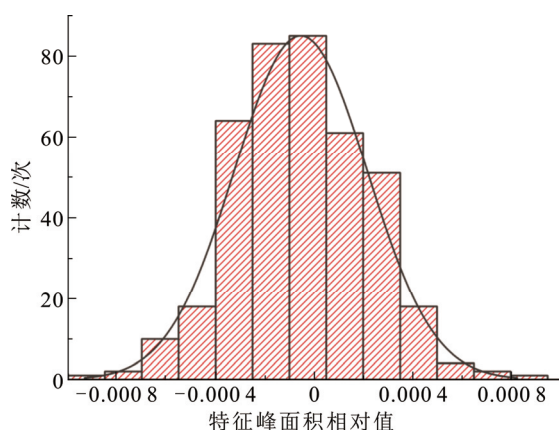


图5 空白变压器油样品特征峰信号的统计直方图

Fig.5 Histogram of blank sample characteristic peaks signal distribution

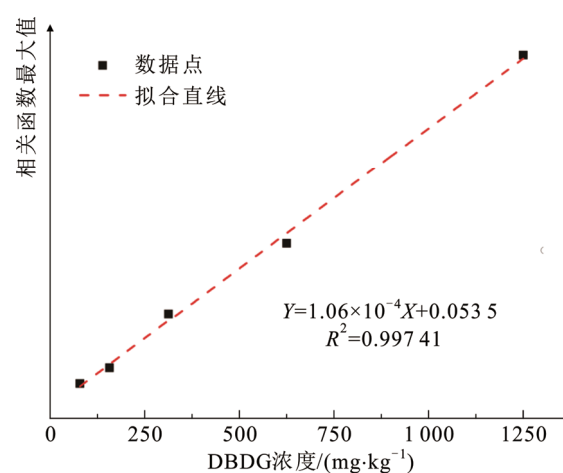


图7 梯度样品相关函数与浓度的线性拟合关系

Fig.7 Linear fitting model between different DBDS concentrations and maximum value of correlation function

关函数仍呈现较明显的高斯线型。这是由于参考峰与测试峰都包含了显著的拉曼特征峰。两者在偏移量为0时相关函数值最大,并随着偏移量增加而显著减小。但当浓度开始降低时,位移量较小区域的相关函数值开始变得平坦。但不同梯度浓度下频差为0时的相关函数仍表现出较好的线性特征,其线性拟合直线如图7所示。

通过测量不含DBDS的空白油样品,得到100次测量的相关函数平均值与3倍标准差之和,代入图7中的拟合直线,得到检测下限为178.30 mg/kg,图6中的156.25 mg/kg、78.125 mg/kg样品的相关函数值小于LOD。可以发现,引入相关函数方法后,DBDS检测下限相较传统检测方式的338.51 mg/kg提升了1.90倍。

5 多信号输入修正后的相关检测方法

进一步考虑多信号输入修正的相关函数计算,根据式(3),采用多信号输入修正后,拉曼光谱中的确定性信号会由于内积而指数级放大。由于噪声信号强度往往小于特征峰信号,其增强倍数远小于特征峰信号。图8是输入信号数为10时的相关函数图像,即10组测试信号先进行内积,然后再与参考信号进行内积得到相关函数。

与单输入信号的相关函数(图6)类似,相关函数峰值随着DBDS浓度的下降而下降,但检测下限得到显著提升。由于多输入信号修正形式中多个信号相互内积,导致内积后相关函数的方差增大。将图8中的相关函数最大值与DBDS浓度建立线性拟合

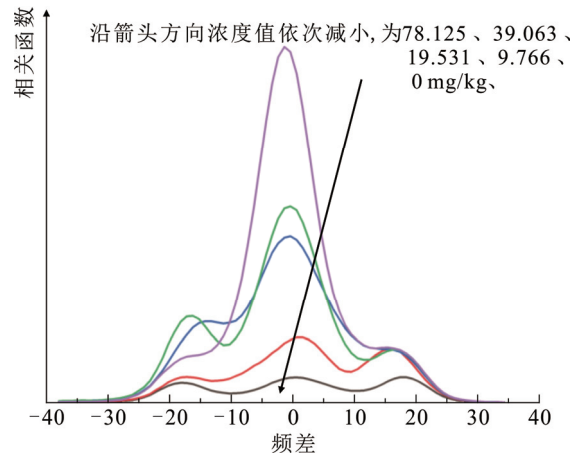


图8 多输入信号修正(通道数为10)后不同浓度DBDS变压器油样品的相关函数

Fig.8 Correlation function of transformer oil with different DBDS concentrations under Multi-input signal correction (number of channels=10)

关系得到如图9所示结果,可以发现线性拟合优度仅为0.98019,已低于0.99这一定量检测的一般性标准。这与1.2节中的理论推导相一致,多信号内积在放大了数学期望(特征峰信号)的同时,也放大了标准差。

检测的定性限通过500次测量中纯变压器油样品(0 mg/kg)相关函数峰值的平均值加3倍标准差确定。如当通道数为10时,可到50次检测结果,其平均值加3倍标准差等于 9.9106×10^{-20} ,当相关函数峰值信号高于此值时则可认为检出特征物。其他通道数情况的检测阈值采用相同方法得出。

表2为不同通道数下DBDS浓度梯度样品的检出率(100次测量)。可以发现检测下限随着通道数的增加而提升。但这种提升并不是无限的,多输入信号修正下的检测下限存在一个极限值,达到极限值后将无法继续通过增加输入信号数来提升检测下限。这一极限值是由拉曼光谱的测量平台硬件性能决定的。表2中DBDS的检测下限极限约为9.8 mg/kg,4.9 mg/kg已无法检出(通道数小于100时检出率全为0)。且通道数过大增大了对输入数据量的要求,增加了实际工程应用中检测的成本与时间。因此通道数的选择应结合具体需求考虑。

6 方法验证

为了进一步验证相关检测方法与多信号输入修正方法的可靠性和实用性。配制了含有3000、

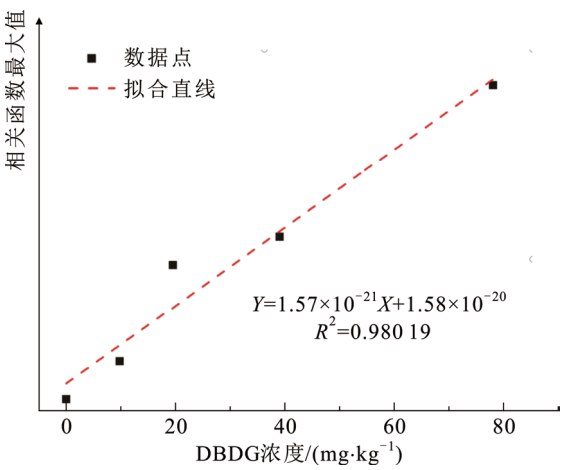


图9 多输入信号修正(通道数为10)后梯度样品相关函数与浓度的线性拟合关系

Fig.9 Linear fitting model between different DBDS concentrations and maximum value of correlation function under Multi-input signal correction (number of channels=10)

表2 不同通道数下浓度DBDS梯度样品的检出率
Table 2 Detection rate of DBDS gradient concentration samples under different number of channels

通道数	检出率/%				
	156.3 mg/kg	78.1 mg/kg	39.1 mg/kg	19.5 mg/kg	9.8 mg/kg
2	68	18	2	0	0
5	100	55	5	0	0
10	100	100	70	50	20
25	100	100	100	100	25
100	100	100	100	100	0

300、30 mg/kg DBDS的3份样品进行方法验证。将3000 mg/kg的数据代入传统定量分析方法,300 mg/kg的数据代入相关检测方法,30 mg/kg的方法代入多信号输入修正方法。得到3种检测方法下的检测结果如表3所示。可以发现传统方法及相关检测方法的误差较小,均小于10%。而多信号输入修正的方法在通道数达到25时,可以有效检出30 mg/kg样品的DBDS。3种方法都可以在自身的有效检测范围内实现准确可靠特征物检测。验证试验表明,拉曼光谱相关检测方法具有极佳的定性定量分析能力以及检测重复性。相较于本团队之前的变压器油中硫化物检测方法^[29],本文方法在不需要对样品前处理(萃取)的前提下,达到了相同数量级的检测下限。如果结合萃取、膜浓缩等前处理方法,或结合表面增强、腔增强等硬件增强方法,可进一步提高检测下限。

表3 3种检测方法验证试验检测结果

Table 3 Verification test results of three methods

检测方法	通道数	样品配制浓度/ (mg·kg ⁻¹)	DBDS 检测浓度/ (mg·kg ⁻¹)/是否检出	偏差/%
传统方法	1	3 000	2 811.3	-6.3
相关检测方法	1	300	271.7	-9.4
多信号输入修正	2	30	未检出	—
	5		未检出	—
	10		未检出	—
	25		检出	—
	100		检出	—

7 结论

本文首次将相关检测理论应用于拉曼光谱弱信号分析，同时提出了多输入信号修正的相关检测方法。并以变压器油中的特征物 DBDS 为例开展试验研究，得到如下结论：

1) 应用相关检测方法后，拉曼光谱对特征物的检测下限可显著提升，相关函数强度仍与样品浓度保持良好线性关系。DBDS 的检测下限从传统的方法的 338.51 mg/kg 提升至 178.29 mg/kg。

2) 应用多信号通道输入修正方法后，可提升定性检测限约 1 个数量级。当通道数为 10 时，即可定性检出 9.8 mg/kg 的 DBDS 样品。

3) 实验室样品的验证试验研究表明，拉曼光谱相关检测方法具有极佳的定性定量分析能力以及检测重复性。

本文所提出的相关检测方法具有极强的普适性，在后续的研究工作中，一方面可将该方法应用于其他特征物的拉曼光谱检测中，形成一种通用性的拉曼光谱检测信号增强方法；另一方面可将该方法应用于其他基于图谱的检测方法，如红外光谱检测，质谱检测等。

参考文献 References

[1] 江长明, 郝震, 唐云鹏, 等. 变压器绝缘故障发展规律及主动防御技术[J]. 高电压技术, 2024, 50(10): 4338-4348.
JIANG Changming, HAO Zhen, TANG Yunpeng, et al. Insulation fault development laws and active defense technology for transformer[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(10): 4338-4348.

[2] 张知先, 雷嘉丽, 陈伟根, 等. 基于多参量光纤 F-P 传感的变压器局部放电与油温传感方法[J]. 高电压技术, 2022, 48(1): 58-65.
ZHANG Zhixian, LEI Jiali, CHEN Weigen, et al. Transformer's partial discharge and oil temperature sensing method based on multi-parameter fiber optic F-P sensing[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(1): 58-65.

[3] 高超, 冯玉辉, 杨中卿. 一起核电 500 kV 主变压器色谱异常故

障原因分析[J]. 变压器, 2023, 60(10): 62-66.

GAO Chao, FENG Yuhui, YANG Zhongqing. Cause analysis of abnormal chromatogram of 500 kV main transformer in nuclear power plant[J]. Transformer, 2023, 60(10): 62-66.

[4] 王佳琳, 张磊, 唐彬, 等. 一起 500 kV 自耦变压器油色谱数据异常缺陷诊断及处理[J]. 广西电力, 2021, 44(1): 77-81.
WANG Jialin, ZHANG Lei, TANG Bin, et al. Diagnosis and treatment of defect of a 500 kV auto-transformer with abnormal DGA data[J]. Guangxi Electric Power, 2021, 44(1): 77-81.

[5] 李应宏, 刘彬, 王贵山, 等. 一起 500 kV 主变压器故障原因分析及防护措施[J]. 变压器, 2020, 57(11): 85-87.
LI Yinghong, LIU Bin, WANG Guishan, et al. Cause analysis and protection measures of a 500 kV main transformer fault[J]. Transformer, 2020, 57(11): 85-87.

[6] CONG H X, PAN H, QIAN D Y, et al. Reviews on sulphur corrosion phenomenon of the oil-paper insulating system in mineral oil transformer[J]. High Voltage, 2021, 6(2): 193-209.

[7] YUAN Y, GAO X, ZHOU J, et al. A review: research on corrosive sulphur in electrical power equipment[J]. High Voltage, 2022, 7(2): 209-221.

[8] 丛浩熹, 张敏昊, 舒想, 等. 腐蚀性硫化物对绝缘纸理化特性的微观影响机制研究[J]. 中国电机工程学报, 2018, 38(19): 5878-5886.
CONG Haoxi, ZHANG Minhao, SHU Xiang, et al. Study on the microscopic mechanism of corrosive sulfide on physical and chemical properties of the insulating paper[J]. Proceedings of the CSEE, 2018, 38(19): 5878-5886.

[9] 刘捷丰, 邢中玉, 范贤浩, 等. 十六硫醇作用下绝缘纸老化降解的反应分子动力学模拟[J]. 高电压技术, 2022, 48(5): 2013-2019.
LIU Jiefeng, XING Zhongyu, FAN Xianhao, et al. Molecular dynamics simulation of aging degradation of insulating paper under the effect of hexadecanethiol[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(5): 2013-2019.

[10] 高思航, 杨丽君, 邓帮飞, 等. 硫腐蚀对绕组绝缘电寿命的影响及导致绝缘失效的故障机制研究[J]. 高电压技术, 2020, 46(5): 1612-1621.
GAO Sihang, YANG Lijun, DENG Bangfei, et al. Investigation on the influence of sulfur corrosion on insulation winding electrical life and the mechanism of insulation failure induced by copper sulfide[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(5): 1612-1621.

[11] DAHLUND M, ATANASOVA-HÖHLEIN I, MAINA R, et al. Copper sulphide in transformer insulation[R]. Paris, CIGRE WG A2-32 Final Report No 378, CIGRE, 2009.

[12] LUKIC J, GUPTA T, WILSON G, et al. Copper sulphide long term mitigation and risk assessment[R]. Paris, CIGRE WG A2-40, Final Report No 625, CIGRE, 2015.

[13] GAO S H, YANG L J. Effects of sulfur corrosion on the properties of oil-paper insulation induced by dibenzyl disulfide[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2019, 26(4): 1089-1097.

[14] 杨丽君, 黄加佳, 胡恩德, 等. 二苯基二硫含量对矿物绝缘油老化特性的影响[J]. 电工技术学报, 2017, 32(12): 251-258.
YANG Lijun, HUANG Jiajia, HU Ende, et al. Influence of dibenzyl disulfide content on aging characteristic of insulation oil[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2017, 32(12): 251-258.

[15] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 绝缘油中腐蚀性硫(二苯基二硫醚)定量检测方法: GB/T 32508—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Quantitative deter-

- mination of corrosive sulfur (dibenzyl disulfide, DBDS) in insulating liquids: GB/T 32508—2016[S]. Beijing, China: China Standard Press, 2016.
- [16] International Electrotechnical Commission. Test methods for quantitative determination of corrosive sulfur compounds in unused and used insulating liquids-part 1: test method for quantitative determination of dibenzyl disulfide (DBDS): IEC 62697-1[S]. Geneva, Switzerland: IEC Central Office, 2012.
- [17] PENCE I, MAHADEVAN-JANSEN A. Clinical instrumentation and applications of Raman spectroscopy[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(7): 1958-1979.
- [18] LI Z, WANG J X, LI D L. Applications of Raman spectroscopy in detection of water quality[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2016, 51(4): 333-357.
- [19] 万 福, 孙宏程, 冉童沁, 等. 锂离子电池热失控气体协同降噪空芯光纤增强拉曼光谱检测技术[J]. 高电压技术, 2024, 50(8): 3440-3447.
- WAN Fu, SUN Hongcheng, RAN Tongqin, et al. Hollow-core fiber enhanced raman spectroscopy detection technique with synergistic noise reduction for thermal runaway gases of lithium-ion battery[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(8): 3440-3447.
- [20] 王建新, 陈伟根, 王品一, 等. 变压器故障特征气体空芯反谐振光纤增强拉曼光谱检测[J]. 中国电机工程学报, 2022, 42(16): 6136-6144.
- WANG Jianxin, CHEN Weigen, WANG Pinyi, et al. Analysis of fault characteristic gases dissolved in transformer oil based on hollow-core anti-resonant fiber-enhanced Raman spectroscopy[J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(16): 6136-6144.
- [21] FAN M K, ANDRADE G F S, BROLO A G. A review on recent advances in the applications of surface-enhanced Raman scattering in analytical chemistry[J]. Analytica Chimica Acta, 2020, 1097: 1-29.
- [22] WANG P Y, CHEN W G, WAN F, et al. A review of cavity-enhanced Raman spectroscopy as a gas sensing method[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2020, 55(5): 393-417.
- [23] SIRLETO L, FERRARA M A. Fiber amplifiers and fiber lasers based on stimulated Raman scattering: a review[J]. Micromachines, 2020, 11(3): 247.
- [24] SONG R M, CHEN W G, WANG Z Y, et al. Centrifugal extraction-assisted fiber-enhanced Raman spectroscopy for online detection of trace furfural in oil power equipment[J]. Analytical Chemistry, 2023, 95(40): 14905-14913.
- [25] NIE C H, SHAW I, CHEN C P. Application of microfluidic technology based on surface-enhanced Raman scattering in cancer biomarker detection: a review[J]. Journal of Pharmaceutical Analysis, 2023, 13(12): 1429-1451.
- [26] NIE D H, XIE K, ZHOU F, et al. A correlation detection method of low SNR based on multi-channelization[J]. IEEE Signal Processing Letters, 2020, 27: 1375-1379.
- [27] PARISE C V, ERNST M O. Correlation detection as a general mechanism for multisensory integration[J]. Nature Communications, 2016, 7(1): 11543.
- [28] LIU J, LI H B, HIMED B. On the performance of the cross-correlation detector for passive radar applications[J]. Signal Processing, 2015, 113: 32-37.
- [29] WANG Z Y, SONG R M, CHEN W G, et al. Raman spectroscopy based detection of corrosive sulfur in transformer oil: method and application[J]. High Voltage, 2022, 7(6): 1175-1184.



WANG Ziyi
Ph.D. candidate



CHEN Weigen
Ph.D., Professor
Corresponding author

王子懿

1998—, 男, 博士生

主要从事能源电力装备状态特征物的产生机理与检测方法研究

E-mail: wzycsust@163.com

陈伟根(通信作者)

1967—, 男, 博士, 教授, 博导

主要从事电气设备在线智能监测及诊断技术

E-mail: weigench@cqu.edu.cn

收稿日期 2024-05-10 修回日期 2024-11-16 编辑 卫李静